

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2004-010981

(43) Date of publication of application : 15.01.2004

(51) Int.Cl.

C23C 4/10

C04B 41/87

C23C 4/12

(21) Application number : 2002-167238

(71) Applicant : NIHON CERATEC CO LTD

TAIHEIYO CEMENT CORP

(22) Date of filing : 07.06.2002

(72) Inventor : MINAMIZAWA KAZUSUKE

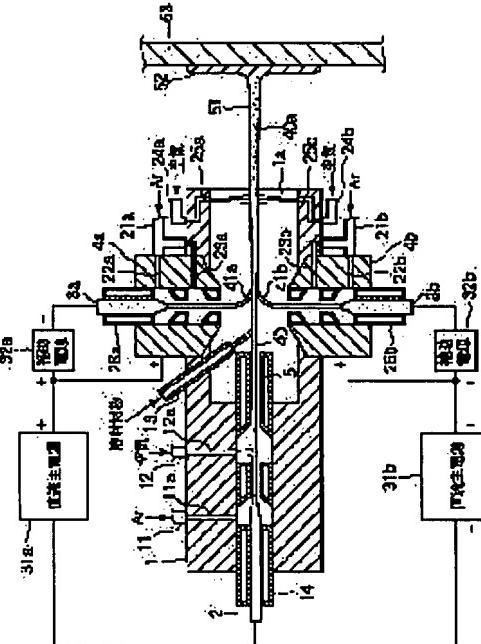
KISHI YUKIO

## (54) CORROSION RESISTANT MEMBER AND ITS PRODUCTION METHOD

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a corrosion resistant member which is provided with a sprayed coating having reduced surface roughness as-sprayed, reduced pores, high insulation properties and high adhesive force, has reduced particles under a corrosive plasma gas environment and is suitable for a member requiring high insulation properties.

**SOLUTION:** The corrosion resistant member is used under a corrosive plasma gas atmosphere, and in which at least the part exposed to a corrosive plasma gas is covered with a sprayed coating of oxide ceramics. A ceramics raw material is charged to a plasma arc generation part using a thermal spraying device provided with a cathode torch 2 and mutually separated two anode torches 3a and 3b, so that the raw material is thermally sprayed while it is melted to form the sprayed coating 52 on the surface a substrate 53. Thus, the surface roughness Ra as-sprayed of the sprayed coating 52 is controlled to  $\leq 5 \mu\text{m}$ , the cumulative volume of pores with a pore size of 0.1 to 100  $\mu\text{m}$  is controlled to  $\leq 0.0080 \text{ cc/g}$ , volume resistivity is controlled to  $\geq 1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ , and adhesive strength is controlled to  $\geq 10 \text{ MPa}$ .



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10981

(P2004-10981A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C23C 4/10

C04B 41/87

C23C 4/12

F 1

C23C 4/10

CO4B 41/87

C23C 4/12

### テーマコード（参考）

4K031

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L. (全 12 頁)

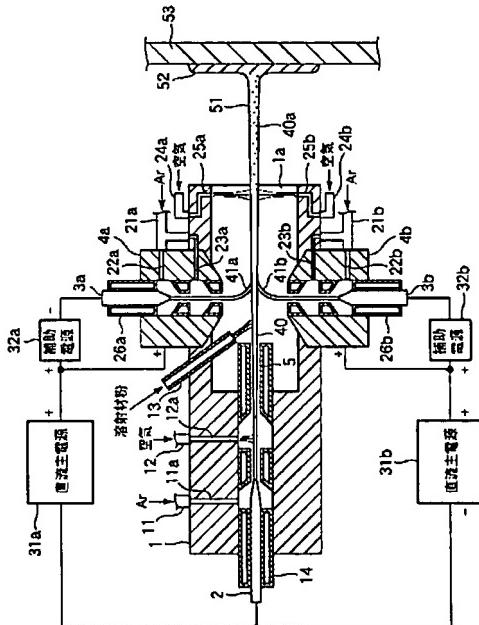
(21) 出願番号	特願2002-167238 (P2002-167238)	(71) 出願人	391005824 株式会社日本セラテック 宮城県仙台市泉区明通3丁目5番
(22) 出願日	平成14年6月7日 (2002.6.7)	(71) 出願人	000000240 太平洋セメント株式会社 東京都中央区明石町8番1号
		(74) 代理人	100099944 弁理士 高山 宏志
		(72) 発明者	南澤 一右 宮城県仙台市泉区明通3丁目5番 株式会社日本セラテック仙台工場内
		(72) 発明者	岸 幸男 宮城県仙台市泉区明通3丁目5番 株式会社日本セラテック仙台工場内

(54) 【発明の名称】耐食性部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】射ち放し面粗さが小さく、気孔が少なく、高い絶縁性および高い密着力を有する溶射膜を備え、腐食性プラズマガス環境下でパーティクルが少なく、高絶縁性を要求される部材に適した耐食性部材を提供すること。

【解決手段】腐食性プラズマガス環境下で用いられ、少なくとも腐食性プラズマガスに曝される部位が酸化物セラミックスの溶射膜で覆われている耐食性部材であって、カソードトーチ2と、互いに分離した2つのアノードトーチ3a、3bとを備えた溶射装置を用いてセラミックス原料をプラズマアーク発生部に投入することにより、原料を十分に溶融しつつ溶射し、溶射膜52を基板53上に形成することにより、溶射膜52の射ち放し表面粗さRaを5μm以下、0.1μm以上100μm以下の気孔径の累積細孔容積を0.0080cc/♀以下、体積抵抗率を $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、密着力を10MPa以上とする。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

腐食性プラズマガス環境下で用いられ、少なくとも腐食性プラズマガスに曝される部位が酸化物セラミックスの溶射膜で覆われている耐食性部材であって、前記溶射膜の射ち放し表面粗さRaが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $0\text{. }1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の気孔径の累積細孔容積が $0\text{. }0080\text{ c.c./s}$ 以下であり、体積抵抗率が $1\times 10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、密着力が $10\text{ MPa}$ 以上であることを特徴とする耐食性部材。

## 【請求項 2】

前記溶射膜の主成分が $\text{Y}_2\text{O}_3$ であり、その硬度HVが500以上、摩耗量が $150\text{ m/s}$ 以下、ラップ面粗さRaが $0\text{. }008\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の耐食性部材。  
10

## 【請求項 3】

酸化物セラミックス溶射膜の主成分が $\text{Al}_2\text{O}_3$ であり、その硬度HVが1000以上、摩耗量が $50\text{ m/s}$ 以下、ラップ面粗さRaが $0\text{. }005\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の耐食性部材。

## 【請求項 4】

射ち放し面に発生する発色点の数が $1\text{ cm}^2$ 当たり50個以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の耐食性部材。

## 【請求項 5】

射ち放し面のテープ試験による溶射膜の脱落が $1\text{ mm}^2$ 当たり50個以下であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の耐食性部材。  
20

## 【請求項 6】

請求項1から請求項5のいずれかの耐食性部材を製造する耐食性部材の製造方法であって、溶射装置によりプラズマアークを発生させ、そのプラズマアーク部に酸化物セラミックス原料を導入して前記溶射膜を形成することを特徴とする耐食性部材の製造方法。

## 【請求項 7】

前記溶射膜をカソードトーチと、互いに分離した2つのアノードトーチとを備えた溶射装置を用いて形成することを特徴とする請求項6に記載の耐食性部材の製造方法。

## 【請求項 8】

前記溶射膜を酸素元素(O)含有ガスプラズマを用いて溶射することを特徴とする請求項6または請求項7に記載の耐食性部材の製造方法。  
30

## 【請求項 9】

前記酸素元素(O)含有ガスプラズマは、酸素ガス( $\text{O}_2$ )もしくは空気、またはこれらの混合ガスを供給して形成されることを特徴とする請求項8に記載の耐食性部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも腐食性プラズマガスに曝される部位が酸化物セラミックスの溶射膜で覆われている半導体製造装置用部品等に好適な耐食性部材およびその製造方法に関する  
40。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体デバイス製造工程や、液晶表示装置製造工程には、ドライエッティングのようなシリウエーハーやガラス基板に形成された所定の膜を各種腐食性プラズマガスにて処理する工程が存在する。従来、このような各種腐食性プラズマガスにて処理を行う処理装置におけるチャンバーや各種部材には、Al材やステンレス鋼等の金属材が使用されていたが、プラズマガスに対する耐食性が低いため塵の発生に加え部材の寿命が短いという大きな問題があった。

## 【0003】

このような問題を解決するために、これら部材を耐食性の高いセラミックス焼結体で製造することが行われている。しかしながら、セラミックス焼結体はウエハーリーの比較的小さな部材においては製造が比較的容易であり一般的に用いられているものの、チャンバードーム、壁材のように大きな部材は生産技術の難易度が高く歩留りも低く製造コストが高くなるを得ない。その上、シリカウエハーやガラス基板が益々大型化してきており、これにともなってこれらの部材も大型化しており、セラミックス焼結体のこれら大型部材への適用にも限界がある。

#### 【0004】

そこで、A-Iのような低コストで加工性に優れ大型化が容易な金属材料を基材として用い、その基材の表面に耐食性のあるセラミックスを溶射することによりこれらの問題を解決する方法が採用されている。このようなA-I等の金属基材の表面にセラミックスの溶射膜を形成した耐食性部材は、高い絶縁性を要求される場合が多く、を静電チャックに適用する場合には、溶射膜の絶縁性を高めるため、各種有機物系、無機系の封孔剤が使われている。また、従来のアラズマ溶射では、アラズマガスとして、Ar、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>等やこれらの混合系ガスを用いるのが一般的である。

10

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、溶射膜を形成する際には、セラミックス粉末を溶融させて基材に吹き付けるが、これが基材上で凝固する際、高融点のセラミックス原料は溶融不足となりやすく、多くの気孔を含み、粒子同士の結合力が弱く、表面の射ち放し面粗さが悪いという問題がある。また、このような気孔中には塵が付着しやすく、気孔中の塵は洗浄で取れにくいという問題がある。さらに、このように多くの気孔を含み、表面の射ち放し面粗さが悪い結果、従来のセラミックス溶射膜は、腐食性アラズマガスに対する耐性が十分とはいせず、これら腐食性アラズマガスによりエッティングされパーティクルが発生したり、気孔中に付着した塵やガスが発生することにより、十分な歩留りが得られないという問題がある。また、静電チャックのような絶縁性が要求される部材に対して、溶射膜の絶縁性を高めるため、各種有機物系、無機系の封孔剤が使われているが、アラズマガスにより封孔剤が選択的に腐食されるため所望の絶縁性が得られず、リーク電流の増大により吸着力を低下させたり、チップを破損したりするといった大きな問題が生じる。

20

#### 【0006】

また、上述のように高融点のセラミックス原料は溶融不足となることから、従来の溶射膜は機械的抵抗性が低く、かつ基材との密着性が悪く、加工中や洗浄中に膜にダメージが入ったり剥離したりしてラップ面粗さが悪くなるという問題や、使用中に膜が脱落することにより歩留りが低下するという問題が生じている。

30

#### 【0007】

また、従来のアラズマ溶射では、アラズマガスとして、Ar、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>等で溶射を行なっていたため、高絶縁性材料である酸化物セラミックスを溶射した際に、溶射膜が高温で還元されやすく、溶射膜に欠陥が生じたり、発色したりするという問題がある。

#### 【0008】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、射ち放し面粗さが小さく、気孔が少なく、高い絶縁性および高い密着力を有する溶射膜を備え、腐食性アラズマガス環境下でパーティクルが少なく、静電チャックのように高絶縁性を要求される部材に適した耐食性部材およびその製造方法を提供することを目的とする。また、これらに加えて、さらに、ラップ面粗さが小さく機械的抵抗性の高い溶射膜を有する耐食性部材およびその製造方法を提供することを目的とする。さらに、溶射膜の欠陥や発色が生じ難い耐食部材の製造方法を提供することを目的とする。

40

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、溶射装置のアラズマアーカ部に酸化物セラミックス原料を投入して溶射することにより、溶融不足に起因する残留気孔

50

の低減、表面の射ち放し面粗さの改善が可能となり、所望の射ち放し面粗さを有し、所定の大さきの気孔容積が少なく、かつ封孔処理をすることなく絶縁性が良好で、しかも高い密着性を有する溶射膜が得られること、さらには、溶射膜の材料に応じて所望のラップ面粗さを有し、耐摩耗性に代表される機械的抵抗性が良好な溶射膜が得られることを見出した。また、酸素ガス( $O_2$ )や空気等の酸素元素(O)含有ガスプラズマを用いることにより、溶射の際にセラミックス原料を還元することなく、溶射膜に欠陥が生じたり、発色したりすることを防止可能なことを見出した。また、このように溶射装置のプラズマアーク発生部に酸化物セラミックス原料を投入して酸化物セラミックス溶射膜を形成するためには、カソードトーチと分離した2つのアノードトーチとからなる溶射装置を用いることが好ましいことを見出した。

10

## 【0010】

本発明は以上のような知見に基づいて完成されたものであり、以下の(1)～(8)を提供する。

## 【0011】

(1) 腐食性プラズマガス環境下で用いられ、少なくとも腐食性プラズマガスに曝される部位が酸化物セラミックスの溶射膜で覆われている耐食性部材であって、前記溶射膜の射ち放し表面粗さ $R_a$ が $5\mu m$ 以下であり、 $0.1\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下の気孔径の累積細孔容積が $0.0080\text{cc}/\text{g}$ 以下であり、体積抵抗率が $1\times 10^6\Omega \cdot cm$ 以上、密着力が $10\text{MPa}$ 以上であることを特徴とする耐食性部材。

20

## 【0012】

(2) 上記(1)において、前記溶射膜の主成分が $Y_2O_3$ であり、その硬度HVが500以上、摩耗量が $150\text{mg}$ 以下、ラップ面粗さ $R_a$ が $0.008\mu m$ 以下であることを特徴とする耐食性部材。

## 【0013】

(3) 上記(1)において、酸化物セラミックス溶射膜の主成分が $Al_2O_3$ であり、その硬度HVが1000以上、摩耗量が $50\text{mg}$ 以下、ラップ面粗さ $R_a$ が $0.005\mu m$ 以下であることを特徴とする耐食性部材。

## 【0014】

(4) 上記(1)～(3)のいずれかにおいて、射ち放し面に発生する発色点の数が $1\text{cm}^2$ 当たり50個以下であることを特徴とする耐食性部材。

30

## 【0015】

(5) 上記(1)～(4)のいずれかにおいて、射ち放し面のテープ試験による溶射膜の脱落が $1\text{mm}^2$ 当たり50個以下であることを特徴とする耐食性部材。

## 【0016】

(6) 上記(1)～(5)のいずれかの耐食性部材を製造する耐食性部材の製造方法であって、溶射装置によりプラズマアークを発生させ、そのプラズマアーク部に酸化物セラミックス原料を導入して前記溶射膜を形成することを特徴とする耐食性部材の製造方法。

## 【0017】

(7) 上記(6)において、前記溶射膜をカソードトーチと、互いに分離した2つのアノードトーチとを備えた溶射装置を用いて形成することを特徴とする耐食性部材の製造方法。

40

## 【0018】

(8) 上記(6)または(7)において、前記溶射膜を酸素元素(O)含有ガスプラズマを用いて溶射することを特徴とする耐食性部材の製造方法。

## 【0019】

(9) 上記(8)において、前記酸素元素(O)含有ガスプラズマは、酸素ガス( $O_2$ )もしくは空気、またはこれらの混合ガスを供給して形成されることを特徴とする耐食性部材の製造方法。

## 【0020】

【発明の実施の形態】

50

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係る耐食性部材は、半導体製造装置部材等の腐食性プラズマガス環境下で用いられるものであり、少なくとも腐食性プラズマガスに曝される部位が酸化物セラミックスの溶射膜で覆われてあり、この溶射膜の射ち放し表面粗さ  $R_a$  が  $5 \mu\text{m}$  以下であり、 $0.1 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下の気孔径の累積細孔容積が  $0.0080 \text{cc}/\text{cm}^2$  以下であり、体積抵抗率が  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以上、密着力が  $10 \text{MPa}$  以上である。

#### 【0021】

溶射面の射ち放し表面粗さ  $R_a$  が  $5 \mu\text{m}$  を超えるとプラズマガスに腐食された際、脱粒しやすくパーティクルの原因となりチップの歩留りを低下させ好ましくない。また、 $0.1 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下の気孔径の累積細孔容積が  $0.0080 \text{cc}/\text{cm}^2$  の範囲を超えると気孔がお互いに連結しやすくなり、脱粒したりパーティクルの原因となりチップの歩留りを低下させてしまい好ましくない。さらに、体積抵抗率が  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  未満になると絶縁性の低下を招き、静電チャックとした場合リーク電流が増大し、封孔処理が必要になったり、吸着力が低下したり、チップを破損させてしまい好ましくない。さらにまた、密着力が  $10 \text{MPa}$  未満であると機械加工中や洗浄中に膜が剥離したり、使用中に膜が脱落したりするため好ましくない。

10

#### 【0022】

溶射膜を構成する酸化物セラミックスとしては、耐食性が高いこと、溶射により形成しやすいこと等の観点から  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が好ましい。溶射膜を形成するための基材としては溶射が可能であれば特に制限はないが、 $\text{Al}$  や鋼板のような低コストで加工性に優れ大型化が容易な金属材料が好ましい。もちろんセラミックスの基材であってもよい。

20

#### 【0023】

溶射膜の主成分を  $\text{Y}_2\text{O}_3$  とした場合、その硬度 HV が 500 以上、摩耗量が  $150 \text{mg}/\text{m}^2$  以下、ラップ面粗さ  $R_a$  が  $0.008 \mu\text{m}$  以下とすることが好ましい。

#### 【0024】

主成分を  $\text{Y}_2\text{O}_3$  とした溶射膜の硬度 HV が 500 未満であったり、摩耗量が  $150 \text{mg}/\text{m}^2$  を超えると、プラズマガスによる物理的エッティングでの耐性が低く、脱粒によるパーティクル発生が顕著となり好ましくない。また、ラップ面粗さ  $R_a$  が  $0.008 \mu\text{m}$  を超えると表面の凸部が脱落しやすくなったり、表面のエッジ部にプラズマが集中し腐食が進行するために好ましくない。

30

#### 【0025】

なお、ここで摩耗量は、#240 のサンドペーパーを摩耗輪に巻き、評価テストピースへの荷重  $2 \text{kg}$  として測定した摩耗量であり、密着力は、引張試験機を用い、断面積  $\phi 20$ 、引張リスピード  $1 \text{mm/min}$  の条件評価した。

#### 【0026】

溶射膜の主成分を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とした場合、その硬度 HV が 1000 以上、摩耗量が  $50 \text{mg}/\text{m}^2$  以下、ラップ面粗さ  $R_a$  が  $0.005 \mu\text{m}$  以下とすることが好ましい。

#### 【0027】

主成分を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とした溶射膜の硬度 HV が 1000 未満であったり、摩耗量が  $50 \text{mg}/\text{m}^2$  を超えると、プラズマガスによる物理的エッティングでの耐性が低く、脱粒によるパーティクル発生が顕著となり好ましくない。また、ラップ面粗さ  $R_a$  が  $0.005 \mu\text{m}$  を超えると表面の凸部が脱落しやすくなったり、表面のエッジ部にプラズマが集中し腐食が進行するために好ましくない。

40

#### 【0028】

溶射膜の射ち放し面に発生する発色点の数が  $1 \text{cm}^2$  当たり 50 個以下であることが好ましい。射ち放し面に発生する発色点の数が  $1 \text{cm}^2$  当たり 50 個を越えると、酸素欠損による欠陥が多く、プラズマ耐性の低下に加え、外観不良による歩留りが低下するため好ましくない。

#### 【0029】

溶射膜の射ち放し面のテープ試験による溶射膜の脱落が  $1 \text{mm}^2$  当たり 50 個以下である

50

ことが好みしい。射ち放し面のテープ試験による溶射膜の脱落が  $1 \text{ mm}^2$  当たり 50 個を越えると、使用中の脱粒が多くなり、チップの歩留りを低下させるため好みしくない。

#### 【0080】

以上のような溶射膜を形成するためには、本発明では、溶射装置によりプラズマアークを発生させ、最も高温であるプラズマアーク部、好みしくは特に高温になるプラズマアーク発生部に酸化物セラミックス原料を導入して前記溶射膜を形成する。すなわち、このように最も高温であるプラズマアーク部に酸化物セラミックス原料を導入することにより、セラミックス原料を完全に溶融することが可能となり、上記所望の特性の溶射膜を得ることができます。

10

#### 【0081】

このようなことを実現可能な装置として、カソードトーチと、互いに分離した 2 つのアノードトーチとを備えた溶射装置を挙げることができる。このような分離した 2 つのアノードトーチを用いることにより、最も高温であるプラズマアーク部に原料を導入することができるため、セラミックス原料を完全に溶融することが可能となり、これにより所望の溶射膜を得ることができます。従来のアノード一体型の溶射装置では、構造上、原料をプラズマアーク部に導入することができず、セラミックス原料を完全に溶融することが困難であった。

20

#### 【0082】

酸化物セラミックス原料を溶射する際には、酸素元素 (O) 含有ガスプラズマを用いることが好みしい。O 含有ガスプラズマは、例えは酸素ガス ( $O_2$ ) もしくは空気、またはこれらの混合ガスを供給して形成することができる。このように O 含有プラズマを用いることにより、酸化物セラミックスを高温で溶融した際、酸化物セラミックスが還元されて欠陥が生じたり、発色したりすることを防止できる。

30

#### 【0083】

次に、カソードトーチと、互いに分離した 2 つのアノードトーチとを備えた溶射装置の具体的構造について説明する。図 1 はこのような溶射装置の一例を示す概略断面図である。この溶射装置は、溶射粒子射出口 1a を有する装置本体 1 と、装置本体 1 の溶射粒子射出口 1a と反対側に設けられたカソードトーチ 2 と、装置本体 1 の両側面にそれぞれ支持部材 4a, 4b に支持されて設けられた 2 つのアノードトーチ 3a, 3b とを備えている。

#### 【0084】

カソードトーチ 2 の先端には Aトガス供給配管 11 および Aトガス導入路 11a を通って Aトガスが供給され、トーチ（電極）の酸化を防止しつつアークを発生させる。カソードトーチ 2 の下流側にはアクセルノズル 5 が設けられており、カソードトーチ 2 で発生したアークが加速されプラズマアーク 40 が生成される。カソードトーチ 2 からのアークには空気供給配管 12 から空気導入路 12a を通って空気が供給され、アクセルノズル 5 から発生するプラズマアーク 40 は O 含有プラズマとなる。

#### 【0085】

このプラズマアーク 40 の発生部には、図示しない原料供給ホッパーから原料供給配管 13 を介して溶射原料粉末である酸化物セラミックス原料粉末が導入され、この原料粉末が完全に溶融して溶射粒子が形成される。プラズマアーク 40 の先端部に原料粉末を供給しても同様に原料粉末を完全に溶融させることができあるが、プラズマアーク 40 の発生部のほうが高温であるため好みしい。

40

#### 【0086】

アノードトーチ 3a の先端には、Aトガス供給配管 21a および Aトガス導入路 22a および 23a を通って Aトガスが供給され、トーチ（電極）の酸化を防止しつつアークが生成され、カソードトーチ 2 から射出されたプラズマジェット 40 に対して垂直にプラズマアーク 41a が延びている。アノードトーチ 3b の先端にも、Aトガス供給配管 21b および Aトガス導入路 22b および 23b を通って Aトガスが供給されてトーチ（電極）の酸化を防止しつつアークが生成され、カソードトーチ 2 から射出されたプラズマアーク 40 に対して垂直にプラズマアーク 41b が延びている。そして、プラズマアーク 40, 41

50

1a. 41b の合流点においてプラズマジェット 40a となる。装置本体 1 の溶射粒子射出口 1a 近傍において、空気配管 24a. 24b からそれぞれ空気導入路 25a. 25b を通ってプラズマジェット 40a に空気を供給し、プラズマジェット 40a における溶融に寄与しない熱をトリミングする。

## 【0037】

カソードトーチ 2 およびアノードトーチ 3a. 3b には、アーク発生を開始させる高周波スターターとして機能する補助電源 82a. 82b と、アークを持続させるエネルギー供給源としての直流主電源 31a. 31b とが接続されている。なお、これら補助電源 82a. 82b と、直流主電源 31a. 31b とは、図示しない制御装置により制御される。

10

## 【0038】

カソードトーチ 2 およびアクセルノズル 5 の周囲にはこれらを高温から保護する冷却ジャケット 14 が設けられ、アノードトーチ 3a. 3b の周囲にも冷却ジャケット 26a. 26b が設けられている。

## 【0039】

このような溶射装置においては、プラズマジェット 40a にキャリアされた溶射粒子 51 が基材 53 に当たり溶射膜 52 が形成される。

## 【0040】

溶射に用いる酸化物セラミックス原料粉末は、通常の市販粉末でよく、必要に応じて造粒を行ない、粒化して粉末の流動性を改善したものを使うてもよい。基材 53 としては必要に応じてプラスチ等の表面処理を施したものを使う。プラスチ処理後の基材は十分洗浄を行ない、表面に付着したプラスチ材、削れ屑等をきれいに除去しておくことが好ましい。溶射表面にこれらのゴミが残存していると膜の密着力が低下するので好ましくない。

20

## 【0041】

以上のような装置を用い、溶射の際にセラミックス原料粉末を完全に溶融させることにより、上述したように酸化物セラミックス粒子を完全に溶融させることができ、残留気孔が少なく、所望の表面の射ち放し面粗さを有し、基材との密着性、機械的抵抗性に優れ、欠陥や発色の発生を抑え、封孔処理をすることなしに絶縁性が高い膜を得ることができる。

## 【0042】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例について比較例とともに説明する。

30

表 1 に示す基材に表 1 に示す条件でプラスチ処理を行い、油分、プラスチの GC などの溶射面付着物を除去するためエタノール超音波洗浄後、200°C で 8 時間乾燥した。一方、表 1 に示す溶射膜の原料粉末の水分を除去するため、原料粉末を 200°C で 8 時間乾燥し、再度水分を吸着させないため、素早く供給原料タンクに入れ閉じた。また、セカンダリガスの水分を除去するため、ガス供給系にコンデンサ、ミストセパレータを設置した。

## 【0043】

恒温恒湿のブース内に図 1 に示す構成を有するプラズマ溶射装置（エアロ・プラズマ社製 APA7100）を設置し、基材を表 1 に示す所定の温度に加熱した状態とし、表 1 に示す条件にて溶射を行ない、表 1 に示す実施例である NO. 1~11 および比較例である NO. 1~17 の評価用テストピースを得た。なお、表 1 の原料投入箇所の欄は、図 2 に示すように、A が温度の最も高いプラズマアーク発生部、B がプラズマアークの先端部、C はプラズマアーク発生部から離れたプラズマジェット部である。また、アノード一体型トーチを備えたプラズマ装置を用い、表 1 に示す条件にて溶射を行って比較例である NO. 1~16 の評価用テストピースを得た。なお、膜厚は、試料の断面を SEM で観察し測定した。

40

## 【0044】

これら評価用テストピースについて、表 2 に示す項目について評価を行った。

これら評価項目のうち表面粗さは、JIS B 0601 に準拠してタリサーフ（装置名：ランクテーラホブソン社製）で測定した。累積細孔容積は、水銀ポロシメータ（島津社製マイクロメトリックス ポアサイサー 9320）を用いて測定した。密着力は、引張試験機

50

(島津製作所製 オートグラフ AG-10TE) を用い、断面積φ20、引張りスピード1mm/minの条件で10個のテストピースについて測定を行い、その平均値を求めた。摩耗量は、JIS H 8682に準拠して、スガ摩耗試験機(NUS-180-3型)を用い、#240のサンドペーパーを摩耗輪に巻き、評価テストピースへの荷重2kgとして、10個のテストピースについて摩耗量の測定を行い、その平均値を求めた。硬度は、マイクロビッカース硬さ試験機(アカシ社製、MVK-G1)を用い、表面をラップ後、荷重0.98N(100gf)、評価テストピース10個で測定した。射ち放し面発色点数については、300mm×300mmのテストピースについて目視観察により評価した。テープ試験は、カーボンテープ(SHINTOPAINT製、Shintorontape)を用い、評価用テストピースの表面にカーボンテープを貼った後、再びカーボンテープを剥し、評価用テストピースと接触したカーボンテープ表面をSEMで観察した。体積抵抗率は、デジタル超高速抵抗計(アドバンテスト社製、R8340)とサンプルホールゲー(アドバンテスト社製、TR42)を用い、印加電圧500Vで測定した。パーティクル量は、エッティング装置(日電アネルバ製、DEA-506)の壁材に表1の溶射膜を形成し、ガス種CF<sub>4</sub>、流量0.05L/min(50Sccm)、圧力6.65Pa(50mTorr)、出力0.55W/cm<sup>2</sup>、処理時間2時間で、シリウスを処理した後、シリウス上の1mm<sup>2</sup>当たりのパーティクル数をカウントした。これらの結果を表2に示す。

## 【0045】

表1から明らかなように実施例であるNo. 1~11では、アノード分離タイプの溶射装置を用い、セラミックス原料をプラズマアーク部であるA、Bの位置に導入したので、溶射膜の射ち放し面の表面粗さRaが5μm以下であり、0.1μm以上100μm以下の累積細孔容積が0.0080cc/g以下であり、体積抵抗率が1×10<sup>6</sup>Ω·cm以上であるため、静電チャック等の絶縁性が要求される部材に適し、しかも密着力が強く、パーティクルの発生量が少ないことが確認された。また、溶射膜のラップ面の表面粗さも小さく、発光点の数が少なく、摩耗量が少ないと確認された。

10

20

## 【0046】

これに対して、比較例であるアノード一体型溶射装置を用いたNo. 12~16、およびアノード分離タイプの溶射装置を用いたがセラミック原料粉末の導入位置がプラズマアーク部よりも温度が低いプラズマジェット部であるNo. 17では、溶射膜の射ち放し面の表面粗さが大きく、0.1μm以上100μm以下の累積細孔容積も大きく、体積抵抗率が小さい結果となり、静電チャック等の絶縁性が要求される部材への適用が困難であり、パーティクルの発生量も多かった。また、溶射膜のラップ面の表面粗さも大きく、発光点の数が多く、密着力が弱く、摩耗量が多いことも確認された。

30

## 【0047】

## 【表1】

	No.	膜材	基材	原料導入箇所	溶射条件									膜厚 (μm)
					トーチ タイプ	プラスト 条件	基材 温度 (°C)	プラズマ ガス	ガス量 (l/min)	溶射 出力 (kW)	溶射 距離 (mm)	原料 供給量 (g/min)	スキャン スピード (mm/s)	
実施例	1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	A	アノード 分離型	#46 0.1MPa	90	Air	10	30	80	10	700	200
	2	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	A	アノード 分離型	#46 0.2MPa	70	Air	10	60	80	12	700	190
	3	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (5051)	A	アノード 分離型	#46 0.1MPa	120	O <sub>2</sub>	12	100	100	10	800	300
	4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	A	アノード 分離型	#46 0.1MPa	100	Ar+H <sub>2</sub>	10	40	80	8	600	100
	5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	A	アノード 分離型	#46 0.01MPa	190	O <sub>2</sub>	10	95	50	10	500	450
	6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	B	アノード 分離型	#46 0.01MPa	190	O <sub>2</sub>	10	95	50	10	500	430
	7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	アノード 分離型	#20 0.5MPa	250	Air	8	80	85	11	450	200
	8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	A	アノード 分離型	#46 0.3MPa	80	Air	12	50	70	10	600	250
	9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	A	アノード 分離型	#46 0.1MPa	60	O <sub>2</sub>	10	30	90	10	500	500
	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	A	アノード 分離型	#46 0.01MPa	180	Air	12	100	50	12	650	350
	11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (5051)	A	アノード 分離型	#46 0.1MPa	60	Ar	8	75	60	10	550	400
比較例	12	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	-	アノード 一体型	#46 0.1MPa	100	Ar	10	85	80	10	700	250
	13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	-	アノード 一体型	#46 0.3MPa	80	Ar+H <sub>2</sub>	12	35	100	8	750	200
	14	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	-	アノード 一体型	#20 0.5MPa	110	Ar	8	50	60	10	750	100
	15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (6061)	-	アノード 一体型	#46 0.3MPa	120	Ar	10	60	80	8	800	150
	16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (5051)	-	アノード 一体型	#46 0.3MPa	90	Ar+H <sub>2</sub>	9	40	90	12	600	350
	17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al材 (5051)	C	アノード 分離型	#46 0.3MPa	90	Ar+H <sub>2</sub>	8	55	90	10	600	370

基材洗浄: エタノール超音波洗浄

原料前処理: 200°C × 3hr

基材の「Al材」の下の文字は、JISのAl合金番号

10

20

30

40

【0048】

【表2】

No.	膜特性											
	表面粗さRa (μm)		0.1 μm以上 100 μm以下 累積細孔容積 (cc/g)	密着力 (MPa)	摩耗量 (mg)	硬度 (HV)	射ち放し面 発色点数 (個/cm <sup>2</sup> )	テープ試験 (個/mm <sup>2</sup> )	体積 抵抗率 (Ω·cm)			
	射放し面	ラップ面										
実施例	1	3.2	0.005	0.0056	15	135	540	21	38	$6 \times 10^7$	77	10
	2	2.8	0.003	0.0047	16	98	560	33	21	$1 \times 10^9$	67	
	3	2.5	0.002	0.0039	19	90	590	37	15	$7 \times 10^{13}$	58	
	4	4.8	0.007	0.0075	14	145	510	48	47	$3 \times 10^6$	84	
	5	2.7	0.003	0.0043	13	95	580	35	18	$6 \times 10^{11}$	60	
	6	3.8	0.006	0.0069	11	120	520	37	28	$9 \times 10^{10}$	72	
	7	3.0	0.003	0.0050	12	93	570	34	20	$8 \times 10^8$	63	
	8	3.0	0.003	0.0042	20	28	1250	18	15	$9 \times 10^8$	55	
	9	3.5	0.004	0.0053	19	35	1100	12	31	$2 \times 10^{10}$	73	
	10	2.6	0.002	0.0033	12	20	1300	10	10	$1 \times 10^{12}$	51	
	11	4.3	0.004	0.0069	15	43	1020	45	42	$2 \times 10^8$	83	
比較例	12	7.0	0.013	0.0105	2	195	450	129	98	$5 \times 10^5$	163	20
	13	8.3	0.019	0.0170	3	216	420	98	118	$9 \times 10^3$	185	
	14	8.0	0.017	0.0125	5	203	430	103	102	$7 \times 10^4$	171	
	15	6.8	0.008	0.0099	8	93	850	73	87	$3 \times 10^5$	157	
	16	7.2	0.009	0.0133	9	99	830	69	94	$5 \times 10^4$	161	
	17	6.3	0.008	0.0093	4	95	840	72	97	$9 \times 10^4$	169	

## 【0049】

30

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、射ち放し面粗さが小さく、気孔が少なく、高い絶縁性および高い密着力を有する溶射膜を備え、腐食性プラズマガス環境下でパーティクルが少なく、静電チャックのように高絶縁性を要求される部材に適した耐食性部材およびその製造方法を得ることができる。また、これらに加えて、さらに、ラップ面粗さが小さく機械的抵抗性および密着力の高い溶射膜を有する耐食性部材およびその製造方法を得ることができる。さらに、溶射膜の欠陥や発色が生じ難い耐食部材の製造方法を得ることができる。したがって、本発明の耐食性部材を半導体製造装置用部材に用いた場合に、腐食性プラズマガス中のパーティクルが低減され、チップの歩留りを飛躍的に向上させることができるのである。

40

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐食性部材における溶射膜を形成する装置を示す概略断面図。

【図2】本発明の実施例における図1の装置の原料投入位置を示す図。

## 【符号の説明】

1 : 装置本体

2 : カソードトーチ

3a, 3b : フノードトーチ

40, 41a, 41b : プラズマアーク

40a : プラズマジェット

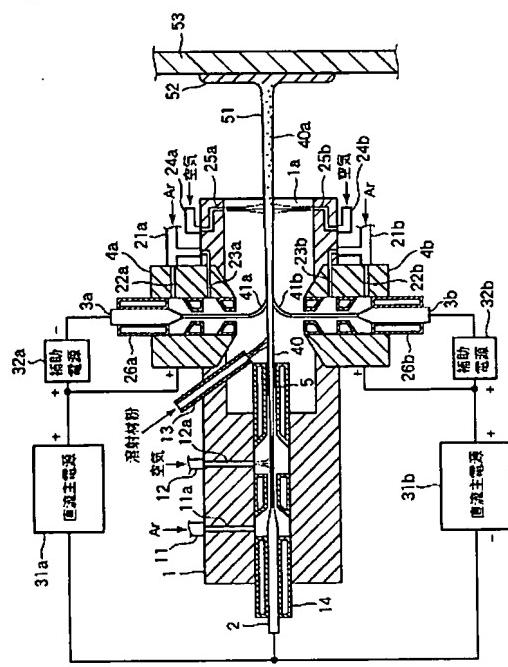
51 : 溶射粒子

50

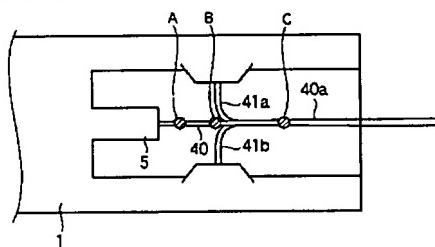
52：溶射膜

53：基材

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4K031 AA01 AA08 AB02 AB08 AB09 BA04 CB42 CB43 DA03 EA01  
EA10 FA04